

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05062984 A**(43) Date of publication of application: **12.03.93**

(51) Int. Cl.

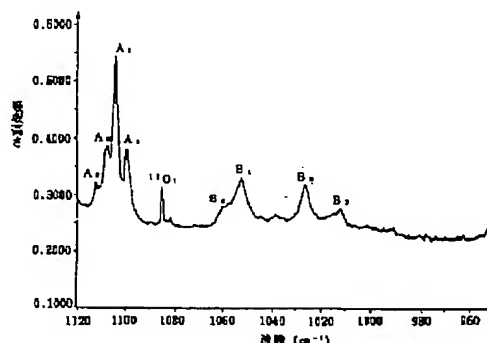
H01L 21/322**H01L 21/66**(21) Application number: **03224068**(22) Date of filing: **04.09.91**(71) Applicant: **FUJITSU LTD**(72) Inventor: **SHIRAKAWA YOSHIMI
KANEDA HIROSHI**(54) **THERMAL TREATMENT METHOD OF
SEMICONDUCTOR CRYSTAL**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a semiconductor crystal thermal treatment method where silicon crystal can be very accurately controlled in the precipitation amount of oxygen and restrained from varying in gettering capacity.

CONSTITUTION: Defects in silicon crystals having an impurity carbon concentration are detected by comparing the infrared absorption intensity peaks in a 1000-1120 cm^{-1} band with each other through a low temperature measurement carried out at a liquid nitrogen temperature or below, whereby crystals are selected, and only the crystals out of the selected crystals which belong to the same classification or belong to the close classifications are thermally treated.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio



THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-62984

(43)公開日 平成5年(1993)3月12日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 L 21/322
21/66

識別記号

庁内整理番号

Y 8617-4M
N 7013-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-224068

(22)出願日 平成3年(1991)9月4日

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72)発明者 白川 良美

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72)発明者 金田 寛

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

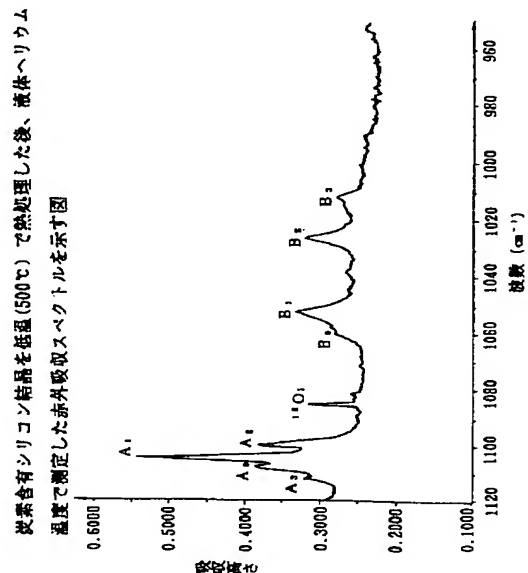
(74)代理人 弁理士 井桁 貞一

(54)【発明の名称】 半導体結晶の熱処理方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、半導体結晶の熱処理方法に関し、シリコン結晶中での酸素析出量を高精度で制御することができ、ゲッタリング能力のばらつきを抑える事ができる半導体結晶の熱処理方法を提供することを目的とする。

【構成】 不純物炭素濃度が1 ppm以上であるシリコン結晶中の欠陥状態を液体窒素温度以下の低温測定で1000~1120cm⁻¹帯に現れる赤外吸収ピーク強度を比較することによって結晶を選別し、選別された該結晶の内、同一分類に属する結晶のみ、またはお互いに近い分類に属する結晶のみを熱処理することを特徴とするように構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 不純物炭素濃度が1 ppm以上であるシリコン結晶中の欠陥状態を液体窒素温度以下の低温測定で1000～1120cm⁻¹帯に現れる赤外吸収ピークの強度を比較することによって結晶を選別し、選別された該結晶の内、同一分類に属する結晶のみ、またはお互いに近い分類に属する結晶のみを熱処理することを特徴とする半導体結晶の熱処理方法。

【請求項2】 前記シリコン結晶の選別を熱処理経過時間に対する赤外吸収ピーク強度の大小の比較により行うことを特徴とする請求項1記載の半導体結晶の熱処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体結晶の熱処理方法に係り、詳しくは、半導体デバイスの製造工程におけるシリコン結晶基板の不純物酸素析出のための熱処理工程に関する。近年、半導体デバイスに用いられるシリコン結晶は過飽和の不純物酸素を含んでおり、この過飽和の不純物酸素を含んでいる結晶の熱処理を施すと酸素がシリコン酸化物として析出してくる。この析出物による欠陥がシリコン結晶に混入される金属不純物等をゲッターリングすることはよく知られており、このゲッターリング特性は実際のデバイスにも積極的に利用されている。このため、シリコン基板中での酸素析出量を精度良く制御することが重要となっている。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体製品に使用されているシリコン基板には炭素濃度が低い低炭素シリコン結晶が主流となっているが、炭素が結晶中に含まれることによってデバイスに悪影響を与えるか否かは未だよく解明されていない。シリコン結晶中に不純物炭素が含有されていると、酸素析出を加速することができることが知られており、酸素濃度が低い低酸素シリコン結晶の酸素析出を行う際には有効な手段となっている利点がある他、酸素濃度が高い高酸素シリコン結晶においても熱処理時間を短縮させることができるという利点がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記した従来のシリコン結晶の熱処理方法では、シリコン結晶が受ける熱履歴が異なると、シリコン結晶中に発生する酸素析出量がばらついてしまうため、シリコン結晶中での酸素析出量を精度良く制御し難いという問題があった。このため、個々の基板でゲッターリング能力が異なる原因となっていた。

【0004】そこで本発明は、シリコン結晶中での酸素析出量を高精度で制御することができる半導体結晶の熱処理方法を提供することを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明による半導体結晶

の熱処理方法は上記目的達成のため、不純物炭素濃度が1 ppm以上であるシリコン結晶中の欠陥状態を液体窒素温度以下の低温測定で1000～1120cm⁻¹帯に現れる赤外吸収ピーク強度を比較することによって結晶を選別し、選別された該結晶の内、同一分類に属する結晶のみ、またはお互いに近い分類に属する結晶のみを熱処理するものである。

【0006】本発明においては、前記シリコン結晶の選別を熱処理経過時間に対する赤外吸収ピーク強度の大小の比較により行うようにしてもよい。本発明において、不純物炭素濃度の下限を1 ppmとしたのはシリコン結晶中のC-O複合体による吸収ピークを検出できる下限の測定限界であり、上限は固溶限以下であればよい。

【0007】

【作用】シリコン結晶中での酸素析出量のばらつきは、そのシリコン結晶の受けた熱履歴が異なるために結晶欠陥の状態が異なることに起因している。炭素を含まないシリコン結晶の場合、この結晶欠陥の違いを観察することは非常に困難であるため、本発明では結晶欠陥の状態の違いを観察することができる炭素含有のシリコン結晶を対象にして以下説明する。

【0008】まず、炭素濃度が高い高炭素シリコン結晶における酸素析出のプロセスについて説明する。図1は格子間酸素が置換型炭素に接近して炭素酸素複合体を形成する様子を示す図である。シリコン結晶中では炭素原子は置換型不純物として格子点を占有し、酸素原子はシリコン結合の格子間に位置している。そして、図1に示す如く、この格子間酸素は熱処理をすることによって置換型炭素に接近して炭素酸素複合体欠陥を形成し、更に、この複合体欠陥に酸素が集まって酸素の析出が生じる。この炭素酸素複合体欠陥は赤外吸収法で観測することができる。なお、炭素を含有しないシリコン結晶では炭素酸素複合体欠陥を赤外吸収法で観測することができないため、そのデータからどのような熱履歴を受けたかを観測することができない。

【0009】次に、図2は酸素濃度20 ppm、炭素濃度5 ppmのシリコン結晶を500℃（12時間）という低温で熱処理した後、液体ヘリウム温度で測定した赤外吸収スペクトルを示す図である。図中の赤外吸収ピークA₀、A₁、A₂、A₃、B₀、B₁、B₂、B₃はC-O_n複合体（1個の炭素原子とn個の酸素原子とからなる複合体欠陥）に起因して生じるものであり、ここでは同じ吸収帯付近に集まっているピークをA群（A₀～A₃）とB群（B₀～B₃）の2グループに分類することができる。

【0010】次は、図3は同じ結晶を750℃（1時間）という高温で熱処理した後、液体ヘリウム温度で測定した赤外吸収スペクトルを示す図である。ここでのピークA₁はC-O₁複合体による吸収ピークであり、ピークA₁以外の吸収ピークは750℃という高温熱処理でほと

んど消失してしまうことが判る。なお、ここでの結晶中の酸素と炭素の濃度積で基格化したA₁のピーク強度は温度のみに依存した値になることは本発明者等の実験で確認されており、このピークを用いた結晶評価法については報告されている。

【0011】そこで、本発明では図2に示す如くC-O-O_n複合体に起因する1120~1000cm⁻¹帯の全赤外吸収ピークA₀~A₃、B₀~B₃を用いて結晶の熱履歴を評価するものである。これらのピークは600℃以下の低温領域で観察されるため、低温の熱履歴を有する結晶評価に特に有効である。次に、図4、5は500℃で等温熱処理した際のA群、B群の赤外吸収ピークの経時変化を示す図である。この図4、5から判るように、各吸収ピーク強度はアニール時間に対して各々異なる挙動を示すため、ピーク強度の逆転があるアニール時間で起こる。このため、熱処理時間をピークの逆転が起こるアニール時間で分割して、これらのピーク強度の大小を比較することでその結晶中の熱履歴（欠陥状態）をA群ではA₁、A₂、A₃、B群ではB₁、B₂、B₃、B₄という具合に分類することができる。ここでのピークの経時変化を100時間以内で測定したのは、シリコン結晶が現実

に受けるアニール時間がほとんど100時間以内で行われることによるものである。

【0012】次に、図6(a)、(b)は各々の熱処理時間帯におけるA群とB群の赤外吸収ピーク強度の大小関係（順番）を示す図である。このように本発明では、A群については熱処理の時間帯をA₁、A₂、A₃の3つに分類することができ、B群についてはB₁、B₂、B₃、B₄の4つに分類することができる。このため、この2種類の内、少なくとも何方か1つを使用することによってシリコン結晶の熱履歴（欠陥状態）を評価（分類）することができる。従って、このように分類されたシリコン結晶の内、同一の分類に属する結晶のみ、またはお互いに近い分類に属する結晶のみを熱処理することによって従来よりも高精度な酸素析出の制御を行うことができ、Si基板のゲッタリング能力のばらつきを抑える事が出来る。

【0013】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。1つのシリコン結晶インゴットから2種類の試料結晶を取り出したところ、これら2種類の試料の酸素濃度は約22

ppm、炭素濃度は6 ppmに揃っていた。しかしながら、図6(a)で示した分類から、1つの試料はA₁、もう1つの試料はA₂に属する結晶であった。これらの結晶に実際の酸素析出熱処理（550℃、3時間+1050℃、5時間）を施したところ、酸素析出量で17%異なっていた。（酸素析出量・・・A₁結晶=12 ppm、A₂結晶=10ppm）この比較例に対し、本実施例では、不純物濃度は同じであるが、異なるインゴットから取り出した試料で、同じA₁分類に属している2種類の試料に同じ酸素析出熱処理を施して、その酸素析出量を調べるとその差は5%以内に収まっていることが判った。

【0014】このように、本実施例では、炭素含有の試料結晶を低温測定で赤外吸収ピーク強度を測定し比較することによって結晶を選別し、選択された同じA₁分類に属している2種類の結晶のみを同じ酸素析出熱処理をしたため、上記比較例の場合と比較してその酸素析出量を17%→5%以内という具合に酸素析出量を高精度で制御することができる。このため、基板のゲッタリング能力のばらつきを抑える事が出来る。

【0015】

【発明の効果】本発明によれば、シリコン結晶中での酸素析出量を高精度で制御することができ、ゲッタリング能力のばらつきを抑える事ができ、半導体デバイスの品質向上、生産安定に大きく寄与させることができるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】格子間酸素が置換型炭素に接近して炭素酸素複合体を形成する様子を示す図である。

【図2】炭素含有シリコン結晶を低温（500℃）で熱処理した後、液体ヘリウム温度で測定した赤外吸収スペクトルを示す図である。

【図3】炭素含有シリコン結晶を高温（750℃）で熱処理した後、液体ヘリウム温度で測定した赤外吸収スペクトルを示す図である。

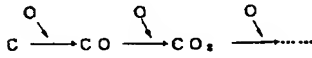
【図4】500℃で等温熱処理した際のA群の赤外吸収ピークの経時変化を示す図である。

【図5】500℃で等温熱処理した際のB群の赤外吸収ピークの経時変化を示す図である。

【図6】各熱処理時間帯におけるA群とB群の赤外吸収ピーク強度の大小関係を示す図である。

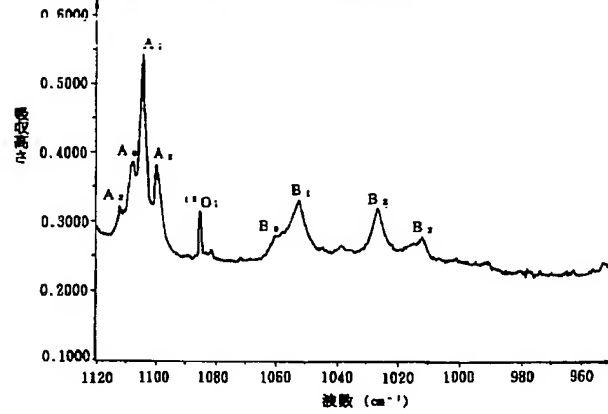
【図1】

格子間酸素が置換型炭素に接近して炭素酸素複合体を形成する様子を示す図



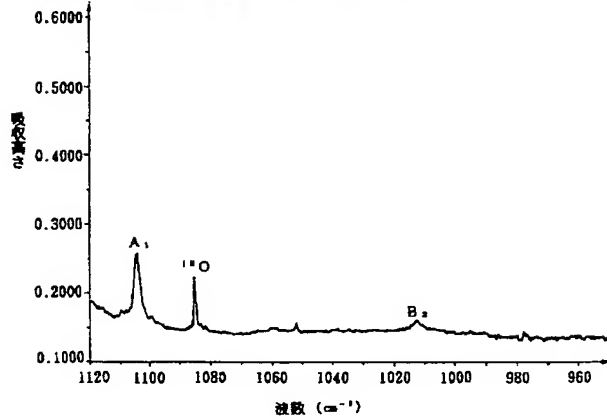
【図2】

炭素含有シリコン結晶を低温(500℃)で熱処理した後、液体ヘリウム温度で測定した赤外吸収スペクトルを示す図



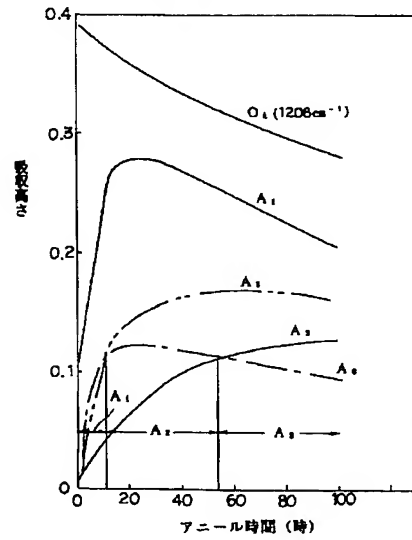
【図3】

炭素含有シリコン結晶を高温(750℃)で熱処理した後、液体ヘリウム温度で測定した赤外吸収スペクトルを示す図



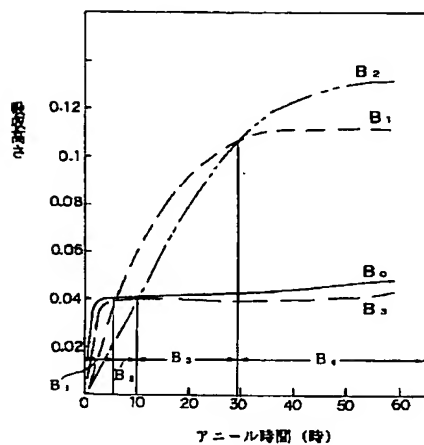
【図4】

500℃で等温熱処理した際のA群の赤外吸収ピークの経時変化を示す図



【図5】

500℃で等温熱処理した際のB群の赤外吸収
ピークの経時変化を示す図



【図6】

各熱処理時間帯におけるA群とB群の赤外吸収
ピーク強度の大小関係を示す図

分類	時間帯	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
A 1	0~10	1	2	3	4
A 2	10~50	1	3	2	4
A 3	50~	1	4	2	3

※ピーク 波数 (cm⁻¹)

A₁ 1104±4

A₂ 1108±4

A₃ 1099±4

A₄ 1112±4

(a)

分類	時間帯	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄
B 1	0~4	2	1	3	
B 2	4~8	1	2	3	
B 3	8~30	1	3	2	
B 4	30~	2	3	1	

※ピーク 波数 (cm⁻¹)

B₁ 1052±4

B₂ 1060±4

B₃ 1026±4

B₄ 1012±4

(b)

THIS PAGE BLANK (USPTO)